# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

## **Patent Abstracts of Japan**

**PUBLICATION NUMBER** 

04359806

PUBLICATION DATE

14-12-92

APPLICATION DATE

04-06-91

APPLICATION NUMBER

03132563

APPLICANT: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR: NAKATANI SEIICHI;

INT.CL.

: H01B 3/12 C04B 35/00 H01G 4/12

TITLE

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND DIELECTRIC FILTER USING

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT :

PURPOSE: To make it possible to sinter a dielectric ceramic composition having a high dielectric constant, low dielectirc loss and temperature coefficient of electrostatic capacity, and usable for a compact layered capacitors, etc., at low temperature and provide a dielectric filter using the composition and a copper as an inner conductor and give a method to manufacture the filter.

CONSTITUTION: Using a BaTiO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type and a SiO<sub>2</sub>-Pb0-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub> O-MqO-K<sub>2</sub>O type and limiting ratio of each component, dielectric constant as high as at least 10, high Q, high specific resistionty and low temperature coefficient of electrostatic capacity are achieved even by sintering the composition at temperature as low as highest 1000°C at which copper is not oxidized. Also, using the composition and CuO as a starting raw material for a conductor part, an economical and highly reliable dielectric filter is obtained.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO& Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平4-359806

(43)公開日 平成4年(1992)12月14日

 (51) Int.Cl.5
 識別記号
 庁内整理番号
 FI
 技術表示箇所

 H 0 1 B
 3/12
 3 0 8
 9059-5G

 C 0 4 B
 35/00
 J
 8924-4G

 H 0 1 G
 4/12
 3 5 8
 7135-5E

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号	特額平3-132563	(71)出願人 000005821				
(22)出願日	平成3年(1991)6月4日	松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地				
		(72)発明者 和田 達也 大阪府門真市大宇門真1006番地 松下電 産業株式会社内	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器			
		(72)発明者 中谷 誠一	地 松下電器			
		(74)代理人 弁理士 小鍜治 明 (外2名)				
•						

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物ならびに誘電体磁器組成物を用いた誘電体フイルタおよびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 小形で積層したコンデンサ等に使用する比誘電率が大きく、誘電損失や静電容量の温度変化率が小さい誘電体磁器組成物を低い温度で焼結できること、またその組成物と内部導体に銅を用いた誘電体フィルタとその製造方法とを実現することを目的とする。

【構成】  $BaTiO_3-Nd_2O_5-Sm_2O_3-TiO_2$  系と $Al_2O_3$ と $SiO_2-PbO-CaO-B_2O_3-N$   $a_2O-MgO-K_2O_3$ からなる組成で、各成分量を限定した構成により、1000で以下で銅が酸化しない条件下の焼成でも、10以上の比誘電率と高いQと高い比抵抗を持ち、静電容量の温度変化率が小さくできる。またこの組成物を用い導体部の出発原料をCuOとして、安価で信頼性の高い誘電体フィルタがえられる。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】BaTiO3-Nd2O3-Sm2O3-TiO2系とAl2O3とSiO2-PbO-CaO-B2O3-Na2O-MgO-K2O系からなる組成で、かつBaTiO3を4.0~8.0重量%、Nd2O3を7.0~14.0重量%、Sm2O3を2.5~5.0重量%、TiO2を6.5~13.0重量%、Al2O3を15.0~35.0重量%、SiO2を24.0~33.0重量%、PbOを7.20~9.90重量%、CaOを3.20~4.40重量%、B2O3を2.40~3.30重量%、Na2Oを1.20~1.65重量%、MgOを1.20~1.65重量%の範囲とし各成分の合計が100重量% からなる誘電体磁器組成物。

【請求項2】請求項1記載の誘電体磁器組成物と、銅の内部導体を備えた誘電体フィルタ。

【請求項3】請求項1記載の誘電体磁器組成物からなる無機成分に有機パインダと可塑剤を含むグリーンシートを作製し、前記グリーンシート上にCuOを主成分とするペースト組成物でスクリーン印刷によりパターンを形の成し、前記グリーンシートとは別のパターンを前記ペースト組成物で形成したグリーンシートを所定の枚数だけ積層して多層化する未焼成積層体形成工程と、大気中もしくは酸素雰囲気中で前記多層体内部の有機成分を焼却する熱処理工程と、前記CuOを水素もしくは水素と窒素との混合気体中で金属銅にする還元工程と、窒素雰囲気中の焼成工程とからなる請求項2記載の誘電体フィルタの製造方法。

【請求項4】請求項1記載の誘電体磁器組成物からなる無機成分に有機パインダと可塑剤を含むグリーンシート 30を作製し、前記グリーンシート上にCu〇を主成分とするペーストのスクリーン印刷と、前記グリーンシートの無機組成物と同一の組成の誘電体ペーストのスクリーン印刷を所定の回数だけ繰り返し行い多層化する未焼成積層体形成工程と、大気中もしくは酸素雰囲気中で前記多層体内部の有機成分を焼却する熱処理工程と、前記CuOを水素もしくは水素と窒素との混合気体中で金属銅にする還元工程と、窒素雰囲気中の焼成工程とからなる請求項2記載の誘電体フィルタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、比較的低い温度で焼成できる誘電体磁器組成物ならびにその組成物を使用し内部導体に銅を用いた誘電体フィルタおよびその製造方法に関する。

### [0002]

【従来の技術】近年、コンデンサなどの電子部品は、小 形化に対する要望から積層したチップ部品化が急速に進 んでいる。

【0003】電子部品に対する小形化の要求は永続的で 50 器組成物を無機成分とし有機パインダと可塑剤を含む第

あり、そのためには使用する誘電体磁器の比誘電率はできるだけ大きくなければならない。また高周波用としては誘電損失や静電容量の温度係数も小さくなければならない。

2

【0004】また、多積層化にともない導体に使用される白金、パラジウムなどの高価な金属のコストにしめる割合が大きくなってきた。最近では、これらの貴金属に代わり、銀パラジウム合金、ニッケル、銅等の比較的安価な金属への置き換えが図られている。(たとえば特開昭49-19399号公報、特開平1-248326号公報、特開平1-227305号公報参照)しかし、これらの金属が使用できる誘電体磁器は、比誘電率は大きいが、誘電損失や静電容量の温度係数は比較的大きいものが主であった。

【0005】また、高周波帯域で使用する誘電体磁器に用いる導体としては、導電率が高く、はんだ付け性や耐イオンマイグレーション性の良い銅が有効であるが、銅を導体として同時焼成するためには、銅の融点以下でしかも銅が酸化されないように窒素中で焼成する必要がある。また出発原料として金属銅を使用した場合でも、焼成工程において、酸素が多いと銅が酸化され、逆に少ないと有機バインダが十分に分解されず良好な導体化が得られないので適確な酸素分圧にコントロールする必要がある。

### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記の従来の構成では、焼成工程での適確な酸素分圧にコントロールするのが困難であるという問題点、また有機パインダを焼却する工程で、銅の酸化による体積膨張で素体に 亀裂が発生するという問題点を有していた。

【0007】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、1000℃以下の低い温度で焼成でき、しかも銅が酸化しないような低い酸素分圧化の焼成条件でも、誘電率が10以上で、高いQ(誘電損失値の逆数)と高い比抵抗をもち、静電容量の温度変化率も非常に小さい誘電体磁器組成物を提供することを第1の目的とする。

【0008】また、銅などの卑金属を導体にした安価で 信頼性の高い高周波用の誘電体フィルタおよびその製造 方法を提供することを第2の目的とする。

### 40 [0009]

【課題を解決するための手段】第1の目的を達成するために本発明の誘電体磁器組成物は、 $BaTiO_3-Nd_2O_3-Sm_2O_3-TiO_2$ 系と $Al_2O_3$ と $SiO_2-PbO-CaO-B_2O_3-Na_2O-MgO-K_2O$ 系からなる組成で、かつ各成分量を所定範囲内に限定した構成を有している。

【0010】第2の目的を達成するために本発明の誘電体フィルタおよびその製造方法は、上述の誘電体磁器組成物と銅の内部導体を備えた構成および前記の誘電体磁器組成物を無機成分とし有機パインダと可関制を含む等

3

1のグリーンシートを作製し、そのグリーンシート上に CuOを主成分とするペースト組成物で印刷してパター ンを形成し、第1のグリーンシートとは別のパターンを 形成した第2のグリーンシートを所定の枚数だけ積層し て多層化するか、もしくはグリーンシート上にCuOペ ーストの印刷と、グリーンシートの無機組成物と同一の 組成の誘電体ペーストの印刷を所定の回数だけ繰り返し 行い多層化する未焼成積層体形成工程と、大気中もしく は酸素雰囲気中で多層体内部の有機成分を焼却する熱処 理工程と、水素もしくは水素と窒素との混合気体中で金 10 属銅にする還元工程と、窒素中の焼成工程からなる構成 を有している。

[0011]

【作用】この構成によって、1000℃以下の比較的低\*

\*い焼成温度で、しかも銅が酸化されないような低い酸素 分圧下の焼成条件においても、10以上の比誘電率、高 いQ、高い比抵抗、小さい静電容量の温度係数をもつ誘 電体磁器組成物および内部導体として銅を用いた誘電体 フィルタとすることとなる。

[0012]

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。

【0013】 (実施例1) 工業用原料のBaTiO3、 Nd2O3, Sm2O3, TiO2, Al2O3, SiO2, P bO、CaO、B2O3、Na2O、MgOおよびK2O を、(表 1 )の組成比になるように所定の量を秤量し た。

[0014] 【表1】

K	MIGHE COMPOSI											
1	٨	В	c .	D	F.	F	G	11	1	J	к	l.
91	10.0	17.5	0.25	6.25	15.0	21.0	6 30	2.80	2.10	1.05	1.06	0.70
#2	10.0	17.5	6. 25	18.25	10,0	24, D	7.20	3, 20	2, 40	1,20	1,20	0,80
12	8,0	14,0	5.0	18.0	12.5	29,5	8.55	1,90	2.65	1.425	1.425	0.95
4	8.0	14.0	5.0	13.0	15.0	27.0	8.10	8.60	2.70	1.85	1.35	0,80
5	8.0	14.0	5.0	13.0	17.5	25.5	7,65	3.40	2.55	1.275	1.275	O. R5
В	8.0	14.D	5.0	0.80	20.0	24.0	7, 20	3,20	2.40	1.20	1.20	0.80
7	7.0	12 25	4.876	10. 876	15.0	30.0	9.00	4.60	8.00	1.50	1.50	1.00
В	7.0	12 25	4.875	11.375	20,0	27.0	8.10	3.60	2.70	1,85	1.85	0.90
9	80	10.5	3,75	9.75	25.0	27.0	H ID	8.60	2. 70	1,85	1.25	0,90
10	60	10.5	3,75	2.75	<b>30,0</b>	24.0	7 20	a. 20	2,40	1.20	1. 20	0.30
11	5.0	8.75	3, 125	B. 125	20.0	33. D	9.90	4, 40	8, 30	1.65	1.65	1,10
12	5.0	8,75	8, 125	8.125	80,0	27.0	8, 10	3.60	2.70	1,45	1.85	0.90
913	4.0	7.0	2.5	6.5	10.0	24.0	7.20	3.20	2. <del>1</del> 0	1780	1.20	0, 80
14	4,0	7.0	25	6,5	85, D	27.0	8, 10	3 60	270	1.85	1.85	0.90
15	4.0	7,0	2.5	6.5	80.0	90.0	9,00	4,110	aœ	1.50	1.60	100
16	1.0	7.0	2.5	6.5	25.0	33.0	9.90	4, 4D	3.30	1.65	1.65	1.10
017	4.0	- 7.0	2.5	8.5	90,0	36.0	In.R	4. RO	a. en	1.80	1,80	3,20
618	2.0	2.5	1.25	7.75	40.0	30. D	9,00	4,00	3,00	1,50	1.50	1.00

(注) 9印を付したは明確号は、比較は明である。 Et. Alt BATIO BE N4.0.

Dit TiO. Ctf SmeOs Ett AliOs Fit SiOs GI# PBO HIL C.O. id BeOs JIE NasO KG MEO LU KeO を示す。

【0015】BaTiO3、Nd2O3、Sm2O3および TiOzを十分に混練した後、アルミナ磁器製のるつぼ に入れ、同質の蓋をして炉で仮焼した。仮焼した粉体は ポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とと 40 もに入れ、湿式粉砕した。粉砕した試料をポリエチレン 容器からステンレス製の容器に取り出し、乾燥機で十分 に乾燥した。次に、SiO2、PbO、CaO、B 2O2、Na2O、MgOおよびK2Oを十分に混練した 後、アルミナ磁器製のるつぼに入れ同質の蓋をして炉で 溶融し、急冷してガラス化した。ガラス化した試料は、 ポリエチレン製の容器に純水とジルコニア製の玉石とと もに入れ湿式粉砕した後、前述の方法と同様にして十分 に乾燥した。次に、仮焼した試料、ガラス化した試料お

ア製の玉石とともに入れ湿式混練した後、容器から取り 出し十分に乾燥した。

【0016】このような方法で作製した試料粉にポリビ ニルアルコール水溶液を加え、乳鉢で十分に混練し、3 2メッシュのふるいで製粒した。製粒粉を金型に入れ、 1平方センチ当り約1トンの圧力で加圧成形して、円板 状の試料を作製した。この試料をアルミナ質敷板にのせ て、窒素ガスを流した炉中の雰囲気を銅が酸化しないよ うな酸素分圧に制御し、所定の温度で焼成した。

【0017】焼成した試料の両面にIn-Ga合金を塗 着し、試料の静電容量、Q、絶縁抵抗、静電容量の温度 変化率を測定した。静電容量とQは、20℃で1V印 加、周波数1MHzで測定した。絶縁抵抗は、50V直 よびA 12Osをポリエチレン製の容器に純水とシルコニ 50 流電圧を30秒印加し、1分後の値を測定した。静電容 5

量の温度変化率は、-25℃から+85℃までの範囲で 測定し、+20℃での静電容量を基準にして算出した。 (表2)にそれらの結果を示す。判定基準としては、最 適焼成温度が1000℃以下で、比誘電率は10以上、 Qは2000以上、比抵抗は $10^{13}$ Ω·cm以上、静電 容量の温度変化率は1℃当り $0\pm30$ ppm以内のもの を採用した。

[0018]

【表2】

	特 性					
試料番号	焼成温度 (℃)	比誘電率	Q	比抵抗 (Ω·cm)	(ppm/°C)	
#j	1050	18	900	2×1010	-10	
*2	975	17	700	3×109	-14	
<b>*</b> 3	875	17	1200	7×10 <sup>11</sup>	-22	
4	900	15	>2000	1×10 <sup>14</sup>	-18	
5	925	14	"	6×1013	-15	
8	950	14	u.	8×1013	-14	
7	850	14	u	5×1013	-21	
8	900	18	"	8×1013	-18	
9	900	13	#	1×1014	-24	
10	950	12	"	2×1014	-20	
11	900	13	"	4×10*2	-28	
12	900	11	v	5×10 <sup>13</sup>	-23	
*13	950	9	"	2×1013	-20	
14	900	10	И	4×1013	-22	
15	850	11	"	4×10 <sup>18</sup>	-25	
16	825	12	"	7×10'*	-90	
*17	800	12		1×1014	-100	
<b>*18</b>	850	8	"	1×1014	-70	

(注) \*印を付した試料番号は比較試料であり、

αは静電容量の温度変化率である。

【0019】 試料番号1の試料は、焼成温度が1000  $^{\circ}$  公よりも高く、比抵抗も判定基準から外れているので、このS1O2-PbO-CaO-B2O3-Na2O-MgO-K2O系の組成比を発明の範囲外とした。試料番号2 および3の試料は、Qが2000よりも低く比抵抗も10 $^{13}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

【0020】 (実施例2) 工業用原料のBaTiO<sub>3</sub>が 8.0重量%、Nd2O<sub>3</sub>が11.0重量%、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が 5.0重量%、TiO<sub>2</sub>が13.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が 50

17. 5重量%、SiO2が25. 5重量%、PbOが 7. 65重量%、CaOが3. 4重量%、B2O3が2. 55重量%、Na<sub>2</sub>Oが1.275重量%、MgOが 1. 275 重量% および K<sub>2</sub> Oが 0. 85 重量% となる ように所定の量を秤量した。BaTiOs、Nd2Os、 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>を十分に混練した後、アルミナ 磁器製のるつぼに入れ、同質の蓋をして炉で仮焼した。 仮焼した粉体はポリエチレン製の容器に純水とジルコニ ア製の玉石とともに入れ、湿式粉砕した。粉砕した試料 10 をポリエチレン容器からステンレス製の容器に取り出 し、乾燥機で十分に乾燥した。次に、SiO2、Pb O、CaO、B2O3、Na2O、MgOおよびK2Oを十 分に混練した後、アルミナ磁器製のるつぼに入れ同質の 蓋をして炉で溶融し、急冷してガラス化した。ガラス化 した試料は、ポリエチレン製の容器に純水とジルコニア 製の玉石とともに入れ湿式粉砕した後、前述の方法と同 様にして十分に乾燥した。次に、仮焼した試料、ガラス 化した試料とAl2O3をポリエチレン製の容器に純水と ジルコニア製の玉石とともに入れ湿式混練した後、容器 20 から取り出し十分に乾燥した。

【0021】次に導体ペーストはCuO粉末に対しガラスフリットを5重量%加えたものを無機成分とし、有機パインダであるエチルセルロースをターピネオールに溶かしたビヒクルとともに加えて、3段ロールにより混合した。

【0022】次に、このようにして作製した粉体を無機成分とし、有機パインダとしてポリビニルプチラール、可塑剤としてジーnープチルフタレート、溶剤として、トルエンとイソプロピルアルコールの混合液(30対7300重量比)を(表3)のような組成比で混合しスラリーとした。

[0023]

【表3】

無機成分 ポリビニルプチラール ジーロープチルフタレート	100部
ホリビニルフテラール   ジーゥープチェックン	15部
トルエン/イソプロピルアルコール	4 0 68
1 *** > / 1 / / / / / / / / / / / / / / / /	4 0 400

【0024】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成型した。次に、乾燥、打ち抜き、スルーホール加工を実施した。このグリーンシート上に前記のCuOペーストを用いてスクリーン印刷法により導体パターンを形成した。このグリーンシートを所定の枚数重ねて熱圧着し積層体を作製した。

【0025】次に、この積層体を大気中で600℃の温度に上げて2時間保持し、有機成分を焼却した。さらにこの積層体を純水素あるいは水素と窒素の混合気体中で175~400℃の温度で5時間熱処理し、導体部の避元を実施した。次に、この積層体を窒素中で925℃の温度で1時間焼成した。

【0026】このようにして作製した積層体において、

7

内部導体のシート抵抗は $2m\Omega/\Box$ でCuOが完全にメタル化されていることを示していた。またこの積層体の比誘電率とQは測定周波数1MHzでそれぞれ14、10000であり、比抵抗は $1\times10^{14}\Omega$ ・cmであった。またこのような方法で作製した誘電体フィルタは共振周波数が930MHz、無負荷Qが80、挿入損失が

7

3 d Bであった。 【0 0 2 7】

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明らかなように、本発明は、BaTiO3-Nd2O3-Sm2O3-TiO2系とAl2O3とSiO2-PbO-Cao-B2O3-Na2O-MgO-K2O系からなる組成で、かつ各成分量を所定範囲内に限定した構成、ならびに前記の誘電体磁器組成物と銅の内部導体を備えた構成および前記の誘電体磁器組成物を無機成分とし有機パインダと可塑剤を含む第1のグリーンシートを作製し、そのグリーンシート上にCuOを主成分とするペースト組成物で印刷し

てパターンを形成し第1のグリーンシートとは、別のパ ターンを形成した第2のグリーンシートを所定の枚数だ け積層した多層化するか、もしくはグリーンシート上に CuOペーストの印刷と、グリーンシートの無機組成物 と同一の組成の誘電体ペーストの印刷を所定の回数だけ 繰り返し行い多層化する未焼成積層体形成工程と、大気 中もしくは酸素雰囲気中で多層体内部の有機成分を焼却 する熱処理工程と、水素もしくは水素と窒素との混合気 体中で金属銅にする還元工程と、窒素中の焼成工程とか らなる構成により、1000℃以下の低い温度で焼成で き、しかも銅が酸化しないような低い酸素分圧下の焼成 条件でも、誘電率が10以上で、高いQと高い比抵抗を もち、静電容量の温度変化率を非常に小さくした優れた 誘電体磁器組成物、ならびに銅などの卑金属を導体にし た安価で信頼性を高くした高周波用の優れた誘電体フィ ルタおよびその製造方法を実現できるものである。

8

THIS PAGE BLANK (USPTO)